

ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

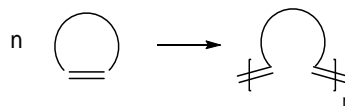
大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-4. 配位重合
小項目	1-4-5. メタセシス重合

概要（200字以内）

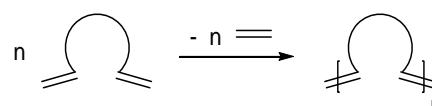
メタセシス重合とは、金属カルベン錯体を活性種とする炭素-炭素多重結合の組み換え反応を利用した重合のことであり、(1) ROMP、(2) ADMET 重合、(3) アルキン類の重合がこれに該当する。高活性と極性官能基耐性を兼ね備えた Mo や Ru の錯体触媒によるメタセシス重合が、リビング的に進行することを利用した様々な機能性高分子の合成が試みられている。今後はさらなる触媒活性の向上と、ポリマーの立体構造の高度な制御の実現が期待される。

メタセシス重合

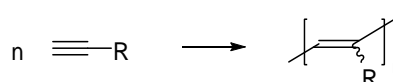
(1) ROMP



(2) ADMET重合



(3) アルキン類の重合



現状と最前線

メタセシス重合とは一般的に、オレフィンおよびアルキン類の炭素-炭素多重結合の組み換え反応を利用した重合反応のことである。主に、(1)環状オレフィンの開環メタセシス重合 (ROMP)、(2)非環状ジエンのメタセシス重合 (ADMET 重合)、(3)アルキン類の重合の3つがこれに該当する。メタセシス重合は遷移金属と炭素との間に二重結合を有するカルベン錯体を活性種として進行するため、触媒（開始剤）には遷移金属化合物が用いられる。いずれの重合においても、得られるポリマーは主鎖中に炭素-炭素二重結合 (C=C) を含んだ特徴的な構造を有するものであり、重合機構の解明、高活性触媒の開発、機能性高分子材料合成への応用といった研究が、長年精力的に行われてきた。以下、各重合について現状と最前線を記す。

(1) 開環メタセシス重合 (ROMP)

ノルボルネンおよびその誘導体が最も代表的なモノマーである。これらのモノマーから得られたポリマー中の C=C を水素添加して得られるポリマーは、透明性や耐熱性を有する優れた光学材料となる。工業的なスケールでの重合には主に、遷移金属と典型金属の化合物を組合わせた Ziegler 型と呼ばれる触媒が用いられる。これに対して、高活性メタセシス触媒として開発された Mo や Ru の構造の明確な錯体 (図 1) は、ROMP をリビング的に進行させる上に、極性の官能基に対する耐性も比較的高い。この特徴を利用して、糖やメソゲンを始めとする様々な官能基を導入したノルボルネン誘導体をモノマーとするリビング重合による、機能性高分子合成

の試みが活発に行われている。また、シクロオクタテトラエン等の共役型環状オレフィンからは導電性ポリマーが得られることも ROMP の大きな特徴である。

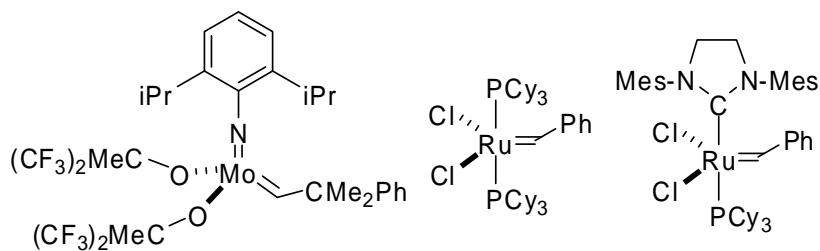


図1 高活性メタセシス触媒

ノルボルネンのROMPにより得られるポリマーに生じる4つの立体構造 (cis-iso, cis-syndio, trans-iso, trans-syndio) の高度な制御の可能な重合の実現は、今後の重要な課題である。

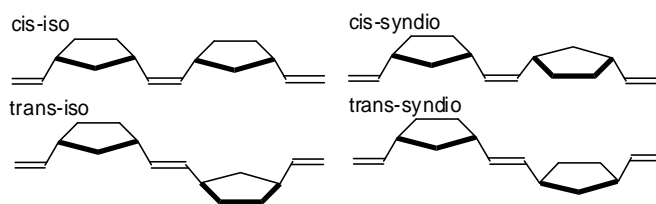


図2 ノルボルネンの立体構造

(2) ADMET 重合

ROMP と同様に、ADMET 重合においても上述の Mo, Ru 錯体を触媒とすることにより、様々な極性の官能基を

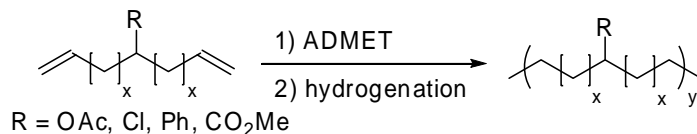


図3 ADMET重合によるエチレン-ビニルモノマー等価体の合成

含むポリマーの合成が可能となった。特に ADMET 重合の特徴を活かした応用としてエチレンとビニルモノマー共重合体等価体の合成が挙げられる。各種の官能基を導入したジエンモノマーを ADMET 重合した後に、主鎖中の C=C を還元して得られるポリマーの組成はエチレンと酢酸ビニル、塩化ビニル、スチレン、アクリレートとの共重合体と同じであるが、主鎖中での置換基の結合位置がモノマーの構造によって制御されている。C-C 結合を主鎖とするポリマーの物性研究の対象として重要なこれらのポリマーを、ビニル重合で合成することは不可能である。

(3) アルキン類の重合

芳香環、アミノ酸を始めとする様々な置換基を導入したアルキン類のメタセシス機構による重合で、導電性や選択的気体透過性等を有する機能性高分子が合成されている。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
構造の明確なメタセシス重合触媒のさらなる高活性化 (工業的に使用可能なレベルの活性)
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
ROMP により得られるポリマーの立体構造の高度な制御

キーワード

メタセシス、開環重合、ノルボルネン、非環状ジエン、アルキン

(執筆者: 井原 栄治)